

COMPOSITION OF ORGANIC ANTIREFLECTION FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2002072488
Publication date: 2002-03-12
Inventor: HONG SUNG-EUN; JUNG MIN-HO; JUNG JAE-CHANG; JUN SUU RII; BAIK KI-HO
Applicant: HYNIX SEMICONDUCTOR INC
Classification:
- **International:** C08F220/36; G03F7/09; C08F220/00; G03F7/09; (IPC1-7): G03F7/11; C08F220/18; H01L21/027
- **European:** C08F220/36; G03F7/09A
Application number: JP20010200454 20010702
Priority number(s): KR20000037274 20000630

Also published as:

-  US6486283 (B2)
-  US2002123586 (A1)
-  GB2364314 (A)
-  DE10133718 (A1)
-  CN1175009C (C)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002072488**

PROBLEM TO BE SOLVED: To use a specified polymer in an antireflection film in an ultrafine pattern forming step and to provide an antireflection film which eliminates stationary waves and reflection due to changes in the optical properties of a lower film layer on a wafer and in the thickness of a photoresist and a CD change due to the lower film, enables the formation of a stable ultrafine pattern, increases the yield of products, can freely regulate k-value unlike an existing organic antireflection film and can prevent undercutting due to disproportionation in acidity after film formation. **SOLUTION:** A compound having a basic structure of formula 1, an organic antireflection polymer utilizing the compound and having a structure of the formula 1 and a method for synthesizing the polymer are provided. A composition of an antireflection film containing the organic antireflection polymer and a method for producing an antireflection film utilizing the composition are also provided.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

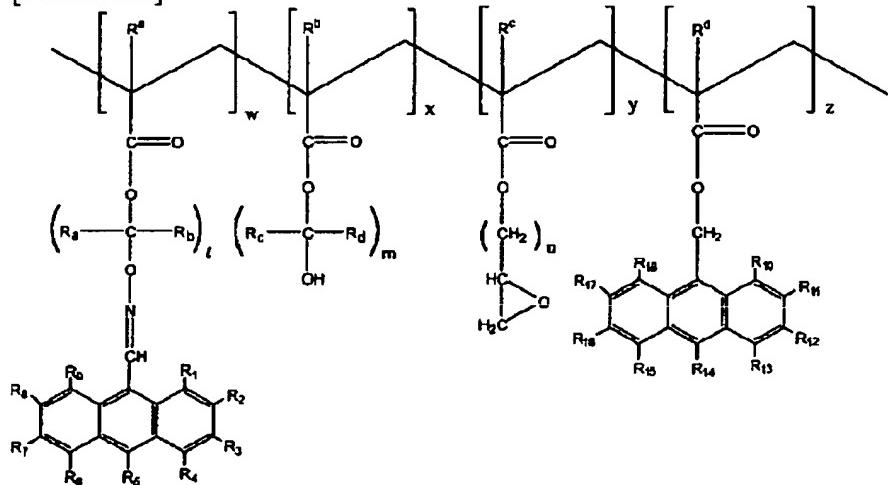
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The compound which has the structure of the chemical formula [-izing 1] shown below.

[Formula 1]



the inside of a formula, Ra, or Rd -- hydrogen or a methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R18 -- respectively -H -- Alkyl or alkoxy alkyl of OH, -OCOCH₃, -COOH, -CH₂OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain, l, m, and n show the constant of 1-5, and wx, y, and z show the mole ratio of 0.01-0.99, respectively. [Claim 2] In the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 Ra, Hydrogen, and RC and Rd Rb, respectively A methyl group, Ra, or Rd, Hydrogen, and l, m and n R1 thru/or R18, respectively 2, 2, 1w, x, and y and z -- respectively -- 0.1, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.3 -- [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)].

[Claim 3] In the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 Ra, Rb and Rd hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R18 for a methyl group and RC, respectively Hydrogen, l, m, and n, respectively 2w, xy, z -- respectively -- 0.1, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.3 -- [anthracene methyl imine ethyl methacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl methyl acrylate (9-anthracene methyl methacrylate)].

[Claim 4] In the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 Ra, Rb is hydrogen, and RC and Rd, respectively. A methyl group, Ra or Rd and R1 thru/or R18, respectively Hydrogen, l, m, and n, respectively 3, 3, 2w, xy, z -- respectively -- 0.1, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.3 -- [anthracene methyl imine propylacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)].

[Claim 5] In the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 Ra, Rb, RC, and Rd Hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R18, respectively Hydrogen, l, m, and n, respectively 3,

2, 2w, xy, z -- respectively -- 0.1, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.3 -- [anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)].

[Claim 6] In the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 Ra, RC and Rd hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R18 for a methyl group and Rb, respectively Hydrogen, l, m, and n, respectively 3, 3, 2w, xy, z -- respectively -- 0.1, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.3 -- [anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)].

[Claim 7] In the compound expressed with a chemical formula [-izing 1] according to claim 1 Ra, RC and Rd hydrogen, Ra or Rd and R1 thru/or R18 for a methyl group and Rb, respectively Hydrogen, l, m, and n, respectively 3, 4, 2w, xy, z -- respectively -- 0.1, 0.3, and 0. -- Pori according to claim 1 which is 3 and 0.3 -- [anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)].

[Claim 8] The manufacture approach of a compound given in claim 1 term characterized by putting in and carrying out the polymerization reaction of the initiator after making 9-anthracene MECHIRUIMIN alkyl acrylate system monomer, a hydroxyalkyl acrylate system monomer, a glycidyl acrylate system monomer, and 9-anthracene alkyl methacrylate monomer react in a solvent.

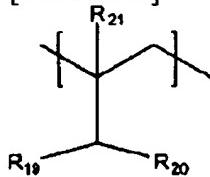
[Claim 9] Said solvent is the manufacture approach according to claim 8 characterized by the gap chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane, or using one or more sorts.

[Claim 10] Said initiator is the manufacture approach according to claim 8 characterized by the gap chosen from the group who consists of 2 and 2'-azobisisobutyronitril, an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, and t-peroxidation butyl, or using one or more sorts.

[Claim 11] Said polymerization reaction is the manufacture approach according to claim 8 characterized by being carried out at 50 thru/or 90 degrees C.

[Claim 12] The constituent of the antireflection film characterized by including both either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds which have the structure of the following chemical formula [-izing 2].

[Formula 2]



(R19 and R20 show branched chain or the alkoxy group of C1-C10 by which the straight chain permutation was carried out among a top type, and R21 shows hydrogen or a methyl group, respectively.)

[Claim 13] Either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 2] are included. Furthermore, an anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1 and 2, 10-antha cent RIORU, An anthra flavone acid, 9-antha aldehyde oxime, 9-antha aldehyde, 2-amino-7-methyl-5-iodine - 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, an anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, The constituent of the gap chosen from the group who consists of 9-alkyl anthracene derivative, a 9-carboxyl anthracene derivative, and a 1-carboxyl anthracene derivative, or the antireflection film containing one or more sorts of compounds according to claim 17.

[Claim 14] After dissolving either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 1], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 2] in an organic solvent, Independently this solution Or an anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene

carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, Dithranol, 1 and 2, 10-antha cent RIORU, an anthra flavone acid, 9-antha aldehyde oxime, 9-antha aldehyde, 2-amino-7-methyl-5-iodine - 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, an anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, After filtering the gap chosen from the group who consists of 9-alkyl anthracene derivative, a 9-carboxyl anthracene derivative, and a 1-carboxyl anthracene derivative, or the solution which added one or more compounds, The manufacture approach of the antireflection film characterized by applying to a lower layer and subsequently coming to carry out postbake.

[Claim 15] Said organic solvent is the manufacture approach according to claim 14 characterized by being chosen from the group who consists of ethyl-3-ethoxy propionate, methyl-3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate, using this organic solvent, and using said solvent in 200 - 5000% of the weight of the amount of antireflection film resin.

[Claim 16] The temperature at the time of postbake is the manufacture approach according to claim 14 characterized by being 100-300 degrees C.

[Claim 17] The semiconductor device characterized by being manufactured using either of the constituents of an antireflection film according to claim 12 or 13.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the organic acid-resisting compound which can overly be used at the time of formation of a detailed pattern and its manufacture approach of 64M, 256M, 1G, and 4GDRAM especially about the organic substance for acid resisting from which the echo of a lower membrane layer can be prevented and the standing wave (standing wave) by change of the thickness of light and the photoresist itself which uses the photoresist for lithography which used 248nm KrF and 193nm ArF can overly be removed in a detailed pattern formation process. Moreover, this invention relates to the constituent, the antireflection film using this, and its manufacture approach of acid resisting containing such organic reflective *****.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the formation process of a detailed pattern, fluctuation of CD (critical dimension) by the standing wave by fluctuation of the optical property of the lower membrane layer on a wafer and dimming film thickness, reflective notching (reflectivenotching), and the diffracted light and the reflected light from the lower film overly takes place impossibly among the production process of a semi-conductor. Therefore, installation of the antireflection film which introduces the organic substance which absorbs light good in the wavelength range of the light used in the source of exposure, and enables it to prevent an echo by the lower membrane layer has been proposed.

[0003] An antireflection film is classified into an inorganic system antireflection film and an organic system antireflection film according to the class of matter used, or is classified into an absorbent-system antireflection film and an interference system antireflection film according to the device (mechanism). In the formation process of the detailed pattern using I-line (I-line) of 365nm wavelength, the inorganic system antireflection film was mainly used, as absorbent system, TiN and non-fixed form carbon (Amorphous C) have been used, and SiON has mainly been used as an interference system.

[0004] Although SiON has overly mainly been used as an inorganic system with the formation process of a detailed pattern, since the matter which controls the interference actual condition in 193nm using KrF light which is the light source was not announced yet in the case of the inorganic system antireflection film, efforts to use an organic system compound as an antireflection film continue in recent years.

[0005] An organic antireflection film requires the following basic conditions.

[0006] The phenomenon in which a solvent dissolves and a photoresist separates should not happen in the case of process application in the first place. It needs to be designed so that the shaping film may make the structure of cross linkage for that purpose, and a chemical must not arise as a by-product at this time.

[0007] There must not be no receipts and payments of a chemical second like the acid to an antireflection film or an amine. It is because there is an inclination which a footing (footing) phenomenon produces if undercutting (undercutting) will occur on the underside of a pattern if an acid shifts from the antireflection film, and a base like an amine shifts.

[0008] Since an etching process can be effectively performed [third] as a mask using a photoresist layer, the antireflection film must have a quick etch rate compared with a upside photoresist layer.

[0009] According to the fourth, the antireflection film should fully achieve the duty as an antireflection film also with the thin film as much as possible.

[0010] Moreover, the polymer with which the existing organic antireflection film contained the chromophore in the first place, the cross linking agent (single molecule object) which carries out each-other bridge formation of this, and an additive (heat strange oxidizer), Or although crosslinking reaction is [second] itself possible and it can roughly distinguish with two kinds of gestalten, the polymer containing a chromophore, and an additive (heat strange oxidizer) Since the content of a chromophore is decided by the ratio designed at the time of a polymerization reaction, accommodation of k value is almost impossible for the organic antireflection film of two kinds of said gestalten, and in order to change k value, it has the trouble which must be compounded further.

[0011]

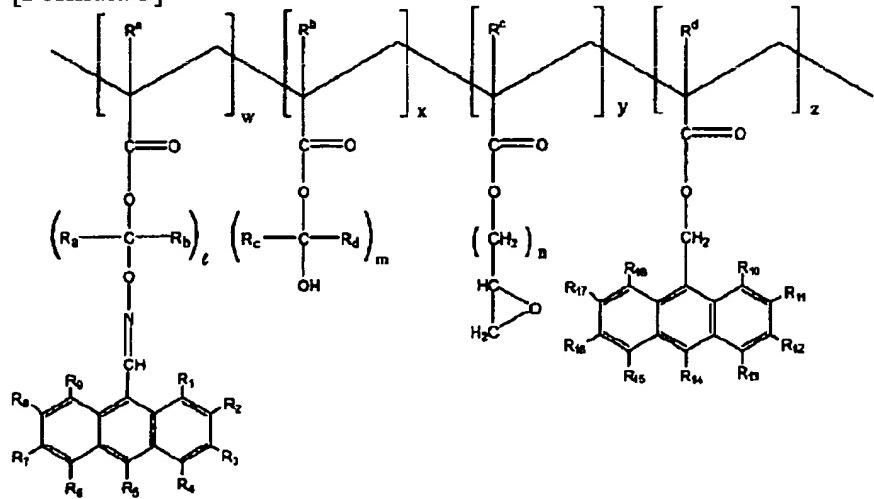
[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to solve the above-mentioned trouble, this invention has the object in offering the new polymer for antireflection films and its manufacture approach, and the antireflection film which used said polymer and its manufacture approach.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In this invention, the basic structure expression of the compound used with an organic antireflection film was expressed with the following chemical formula [-izing 3] and the chemical formula [-izing 4].

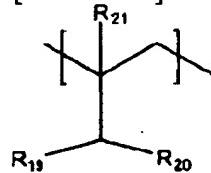
[0013]

[Formula 3]



[0014]

[Formula 4]



[0015] Ra and Rd during a top type [-izing 3] thru/or [-izing 4], respectively Hydrogen or a methyl group, Ra Rd and R1 thru/or R18, respectively -H, -OH, -OCOCH₃, -COOH, - The alkyl of CH₂OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain or alkoxy alkyl, and l, m and n show the constant of 1-5, and wx, y, and z show the mole ratio of 0.01-0.99, respectively. Moreover, it reaches R19. R20 shows branched chain or the alkoxy group of C1-C10 by which the straight chain permutation was carried out, and R21 shows

hydrogen or a methyl group, respectively.

[0016] After carrying out the polymerization of the acrolein (METO) and manufacturing the Pori (METO) acrolein, as a result of being manufactured, the compound of said chemical formula [-izing 4] makes an object react with a side chain or the carbon number 1 by which the principal chain permutation was carried out thru/or the alkyl alcohol of 10, and is manufactured.

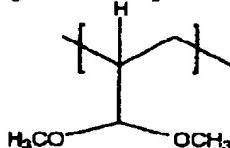
[0017] the bottom of the vacua after melting an acrolein (METO) to an organic solvent and adding a polymerization initiator first in more detail here -- the temperature of 60 thru/or 70 degrees C -- the result 4 thru/or after 6 hours carried out the polymerization reaction -- an object -- a side chain or the carbon number 1 by which the principal chain permutation was carried out thru/or the alkyl alcohol of 10 -- a trifluoromethyl sulfenic acid -- a catalyst -- carrying out -- ordinary temperature -- 20 -- or it is made to react for 30 hours and manufactures.

[0018] The organic solvent in said manufacture process A tetrahydrofuran (THF), A cyclohexanone, dimethylformamide, dimethyl SARUHOKISHIDO, It is desirable to mix and use either which was chosen from the group who consists of dioxane, a methyl ethyl ketone, benzine, toluene, and Zylene, or one or more sorts. A polymerization initiator 2 and 2-azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru), It is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of a benzoyl peroxide, an acetyl peroxide, peroxidation lauryl, t-butyl par acetate, t-peracetic-acid butyl, and G t-peroxidation butyl. Moreover, as for said carbon number 1 thru/or the alkyl alcohol of 10, it is desirable to use a methanol or ethanol.

[0019] As for the compound of said chemical formula [-izing 4], it is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of a compound of the following chemical formula [-izing 5] thru/or a chemical formula [-izing 8].

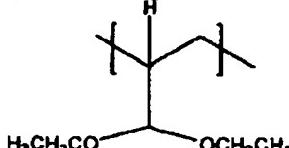
[0020]

[Formula 5]



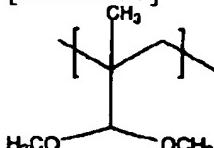
[0021]

[Formula 6]



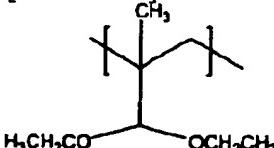
[0022]

[Formula 7]



[0023]

[Formula 8]



[0024] Under existence of other polymers which have an alcoholic radical, and an acid, hardening is very good and the compound of said chemical formula [-izing 5] thru/or a chemical formula [-izing 8] occurs.

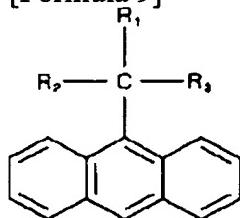
[0025] The compound expressed with said chemical formula [-izing 3] concerning this invention 9-anthracene MECHIRUIMIN alkyl acrylate system monomer and a hydroxyalkyl acrylate system monomer, Although the polymerization reaction of the initiator can be put in and carried out, it can manufacture and a common organic solvent can be used for said solvent at this time after making a glycidyl acrylate system monomer and 9-anthracene alkyl methacrylate react in a solvent It is desirable the gap chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran, toluene, benzene, a methyl ethyl ketone, and dioxane, or to use one or more sorts. Moreover, as for an initiator, it is desirable to use whether it is the gap chosen from the group who consists of 2 and 2'-azobisisobutyronitril, an acetyl peroxide, and t-peroxidation butyl. Moreover, as for an account polymerization reaction, it is desirable to be carried out at 50 thru/or 90 degrees C, and, as for the mole ratio of each monomer, 0.01-0.99 are desirable.

[0026] Furthermore, the constituent of the antireflection film characterized by this invention including either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 3], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 4] is offered.

[0027] Furthermore, this invention includes either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 3] again, and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 4]. Furthermore, an anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1 and 2, 10-antha cent RIORU, An anthra flavone acid, 9-antha aldehyde oxime, 9-antha aldehyde, 2-amino-7-methyl-5-iodine - 5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] pyridine-3-carbonitrile, 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, an anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, 9-alkyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 9]. The constituent of the gap chosen from the group who consists of a 9-carboxyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 10] and a 1-carboxyl anthracene derivative of the following chemical formula [-izing 11], or the antireflection film containing one or more sorts of compounds is offered.

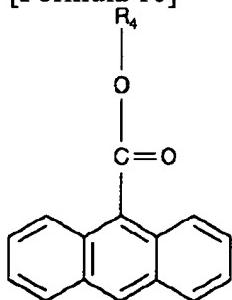
[0028]

[Formula 9]



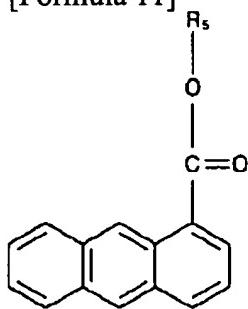
[0029]

[Formula 10]



[0030]

[Formula 11]



[0031] (R1 thru/or R5 show the alkyl or alkoxy alkyl of -H, -OH, -CH₂OH or a carbon number 1 thru/or the permutation of 5, the straight chain by which unsubstituted was carried out, or branched chain among a top type, respectively.)

[0032] Furthermore, after this invention dissolved either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 3], and either of the compounds which have the structure of said chemical formula [-izing 4] in the organic solvent, After filtering the gap be independent or choose this solution from said anthracene derivative group, or the solution which added one or more sorts of compounds and applying to a lower layer, the antireflection film characterized by carrying out hard baking and manufacturing is offered. Although a common organic solvent can be used for said organic solvent at this time, it is desirable that it is in the gap chosen from the group who consists of ethyl-3-ethoxy propionate, methyl-3-methoxy propionate, a cyclohexanone, and propylene glycol methyl ether acetate. Moreover, as for the temperature at the time of hard baking, it is desirable that it is 100-300 degrees C.

[0033] Furthermore, the semiconductor device characterized by offering this invention again using either of the constituents of the antireflection film concerning this invention is offered.

[0034] This invention constituted as mentioned above compounded the monomer with a chromophore with a large absorbance by two (an anthracene MECHIRUEMIN alkyl acrylate system monomer, anthracene methyl methacrylate) so that absorption might break out well on the wavelength whose very thing of a polymer is 248nm first, and it compounded this with the 1st polymer (compound which has the structure of said chemical formula [-izing 3]) of a macromolecule. Since one had basicity weak [in a monomer with a chromophore], after it formed membranes, it designed so that the undercutting by the imbalance of acidity might be prevented. Moreover, in order to give a moldability, airtightness, and solubility-proof to the organic antireflection film, the 2nd polymer (compound which has the structure of a chemical formula [-izing 4]) of the macromolecule which can react with the alcoholic radical in resin and a crosslinking bond can have is compounded after coating so that crosslinking reaction can occur at the time of postbake, and it mixes with said 1st polymer, and enables it to form a bridge formation object by thermal reaction. Since especially the cross linking agents used by this invention were designed so that efficiency might be maximum-ized in crosslinking reaction with the gestalt of a polymer, they can adjust k value of an organic antireflection film freely by adjusting the ratio of the 1st polymer.

[0035] Moreover, the antireflection-film resin of this invention has good solubility to all the solvents of a hydrocarbon system, and has the solubility-proof in which any solvents are not dissolved at the time of postbake. Furthermore, since it undercutting and a footing set and there is not only nothing, but was formed especially with the giant molecule of an acrylate system at the time of formation of a pattern, etch selectivity was made to increase by having a good etch rate compared with the photoresist film at the time of etching.

[0036]

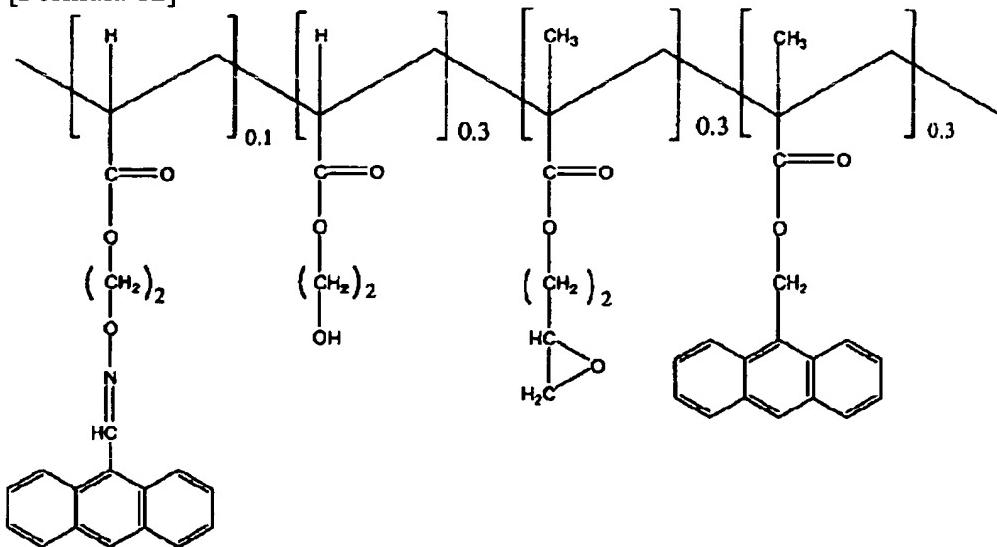
[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable example of this invention is explained. This example does not limit the access range of this invention, and is merely shown as instantiation.

[0037] Example 1: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate (2-hydroxyethyl acrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)] [0038] 0.1 mols of 9-

anthracene methyl imine ethyl acrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl acrylate, 0.3 mols of glycidyl methyl methacrylate, and 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate) glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate) like-izing 12]] will be obtained (yield: 83%).

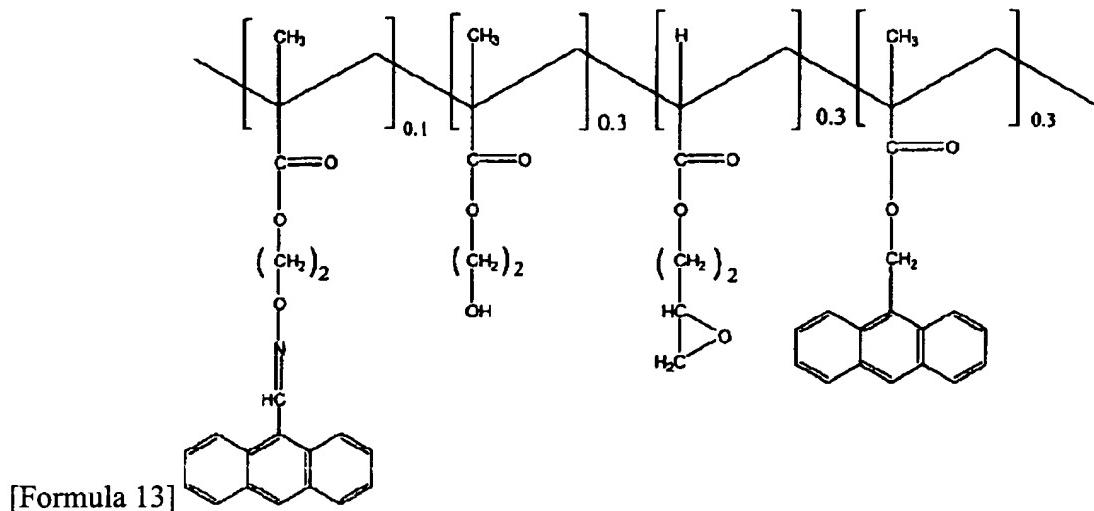
[0039]

[Formula 12]



[0040] Example 2: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl methyl acrylate (9-anthracene methyl methacrylate)] [0041] 0.1 mols of 9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl methacrylate, 0.3 mols of glycidyl methyl acrylate, and 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine ethyl methacrylate-(2-hydroxyethyl methacrylate) glycidyl methyl acrylate (9-anthracene methyl methacrylate) like-izing 13]] will be obtained (yield: 84%).

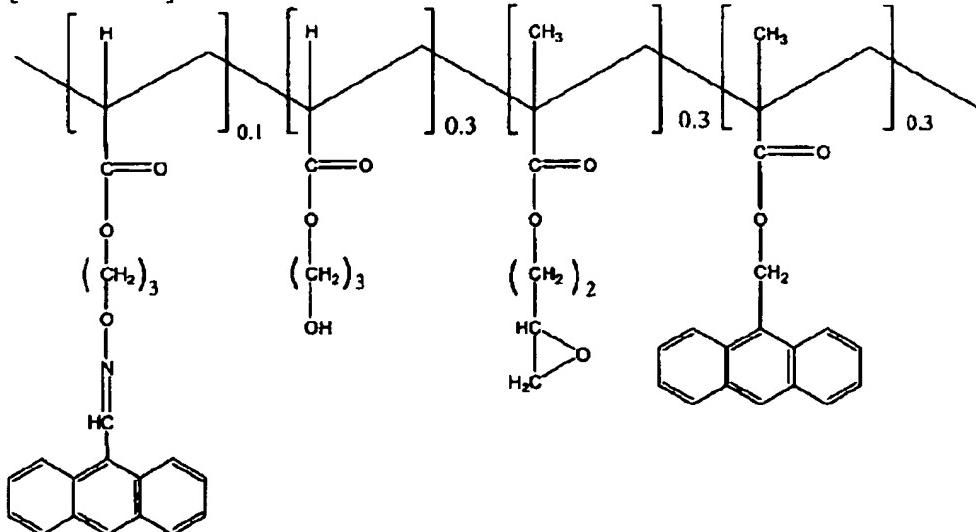
[0042]



[0043] Example 3: Manufacture of Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)] [0044] 0.1 mols of 9-anthracene methyl imine propylacrylate monomers, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, 0.3 mols of glycidyl methyl methacrylate, and 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene methyl imine propylacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate) glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate) like-izing 14]] will be obtained (yield: 84%).

[0045]

[Formula 14]

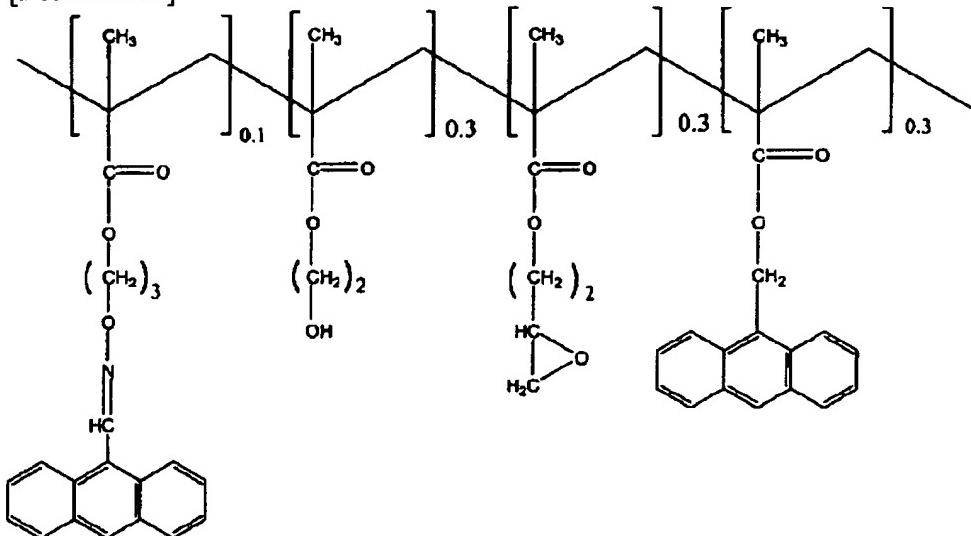


[0046] Example 4: Manufacture of Pori [9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate (2-hydroxyethyl methacrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)] [0047] 0.1 mols of 9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate monomers, 0.3 mols of 2-hydroxyethyl methacrylate, 0.3 mols of glycidyl methyl methacrylate, and 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-

azobisiso BUCHIRUO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate-(2-hydroxyethyl methacrylate) glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate) like-izing 15]] will be obtained (yield: 83%).

[0048]

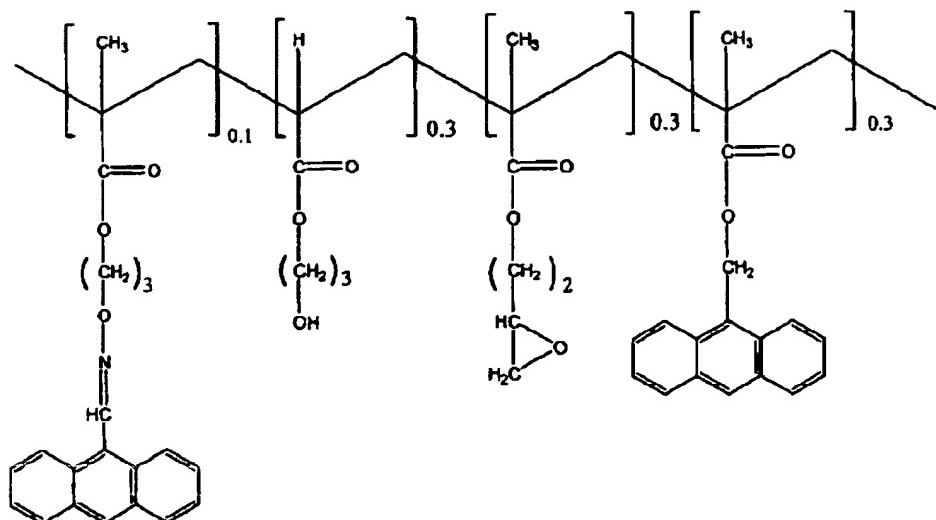
[Formula 15]



[0049] Example 5: Pori [9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate (3-hydroxypropyl acrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)] Manufacture [0050] 0.1 mols of 9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate monomers, 0.3 mols of 3-hydroxypropyl acrylate, 0.3 mols of glycidyl methyl methacrylate, and 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRUO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate) glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate) like-izing 16]] will be obtained (yield: 83%).

[0051]

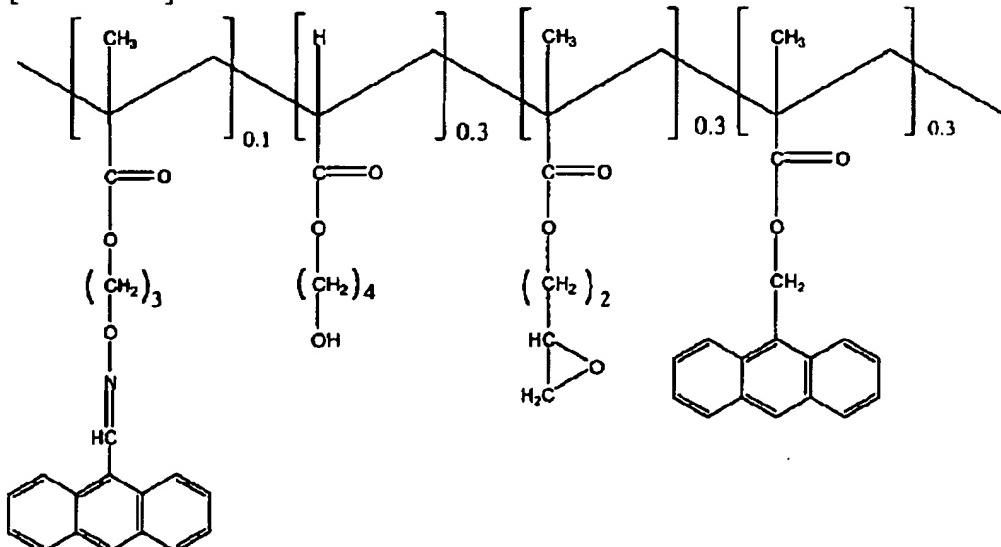
[Formula 16]



[0052] Example 6: Manufacture of Pori [9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate (4-hydroxy butyl acrylate)-glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate)] [0053] 0.1 mols of 9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate monomers, 0.3 mols of 4-hydroxy butyl acrylate, 0.3 mols of glycidyl methyl methacrylate, and 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate are put into a 500ml round bottom flask, and it mixes. Then, it adds to said mixture, making tetrahydrofuran 300g prepared beforehand agitate. Then, after putting in 0.1g - 3.0g of 2 and 2-azobisiso BUCHIRURO nitril, said mixture is made to react at 60 degrees C thru/or 75-degree-C temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 to 20 hours. After termination of a reaction, if this solution is filtered and dried after settling ethyl ether or a normal hexane solvent, the resin of the following chemical formula [Pori [9-anthracene MECHIRUIMIN propyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate) glycidyl methyl methacrylate (9-anthracene methyl methacrylate) like-izing 17]] will be obtained (yield: 80%).

[0054]

[Formula 17]



[0055] Example 7: Manufacture of an antireflection film [0056] Either of the polymers (resin) manufactured by the example 1 which has the structure of a chemical formula [-izing 3] thru/or 6, and either of the polymers which have the structure of a chemical formula [-izing 4] are dissolved in the solvent of propylene glycol methyl ether acetate. The gap which be independent in this solution or be chosen as it from said anthracene derivative group, or ** which adds one or more sorts of additives [0.1 - 30% of the weight of], and is melted thoroughly. then, the wafer by which filtered this solution, and

applied on the wafer and coating was carried out -- 100-300 degrees C -- 10 - 1000 seconds -- between hard baking is carried out. Then, the actinolite is applied on the formed antireflection film and the formation process of a detailed pattern is overly performed.

[0057]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the cross linking agent used by this invention was designed so that efficiency might be maximum-ized in crosslinking reaction with the gestalt of a polymer, it can adjust k value of an organic antireflection film freely by adjusting the ratio of the 1st polymer.

[0058] moreover -- since the antireflection film resin of this invention has basicity with one weak chromophore in this including two monomers with a chromophore with a large absorbance so that absorption may break out on the wavelength whose very thing of a polymer is 248nm After forming membranes, the effectiveness of preventing the undercutting by the imbalance of acidity is expressed.

[0059] Furthermore, the antireflection-film resin of this invention has good solubility to all the solvents of a hydrocarbon system, and has the solubility-proof in which any solvents are not dissolved at the time of postbake. Furthermore, since it undercutting and a footing set and there is not only nothing, but was formed especially with the giant molecule of an acrylate system at the time of formation of a pattern, etch selectivity was made to increase by having a good etch rate compared with the photoresist film at the time of etching.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72488

(P2002-72488A)

(43)公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int.Cl.⁷
 G 0 3 F 7/11
 C 0 8 F 220/18
 H 0 1 L 21/027

識別記号
5 0 3

F I
G 0 3 F 7/11
C 0 8 F 220/18
H 0 1 L 21/30

テマコード(参考)
5 0 3 2 H 0 2 5
4 J 1 0 0
5 0 2 R 5 F 0 4 6
5 7 4

審査請求 有 請求項の数17 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-200454(P2001-200454)
 (22)出願日 平成13年7月2日 (2001.7.2)
 (31)優先権主張番号 2000-37274
 (32)優先日 平成12年6月30日 (2000.6.30)
 (33)優先権主張国 韓国 (KR)

(71)出願人 501171995
 株式会社ハイニックスセミコンダクター
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136
 -1
 (72)発明者 サン ユン ホン
 大韓民国 ギュンギードー セオナンーシ
 ブンダン-グ イマエードン 141 プ
 ーンリム アパートメント 506-404
 (74)代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機反射防止膜の組成物及びその製造方法

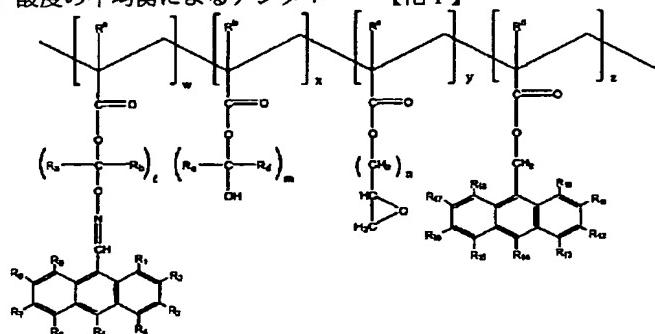
(57)【要約】

【課題】 特定の重合体を超微細パターン形成工程における反射防止膜で使用し、ウェーハ上の下部膜層の光学的性質及びフォトレジスト厚さの変動による定在波、反射及び下部膜によるCD変動を除去して、安定した超微細パターンが形成でき、製品の収率が増大できるだけでなく、また既存の有機反射防止膜とは異なりk値が自由に調節でき、成膜した後、酸度の不均衡によるアンダ*

*一カッティングが防止することができる反射防止膜を提供する。

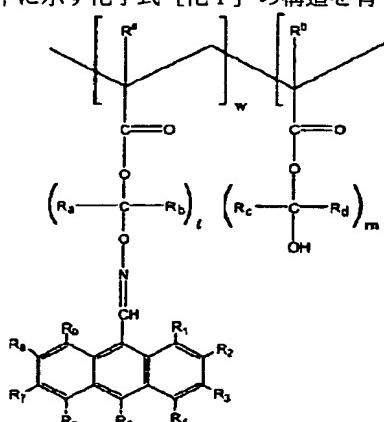
【解決手段】 以下の化学式の基本構造を有することを特徴とする化合物、これを利用した下記化学式【化1】の構造を有する有機反射防止重合体及びその合成方法、前記有機反射防止重合体を含む反射防止膜の組成物、これを用いた反射防止膜の製造方法である。

【化1】



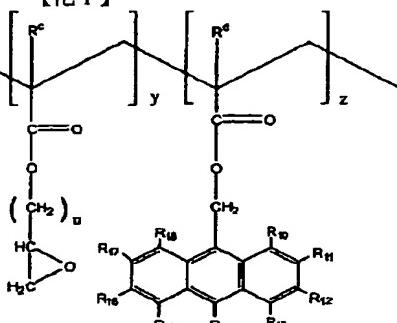
【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示す化学式【化1】の構造を有す*



*る化合物。

【化1】



(式中、R^aないしR^dは水素またはメチル基、R₁ないしR₄、R₇ないしR₁₈はそれぞれ-H、-OH、-OCOCH₃、-COOH、-CH₂OH、または炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキルまたはアルコキシアルキル、l、m、nはそれぞれ1～5の定数、w、x、y、zはそれぞれ0.01～0.99のモル比をそれぞれ示す。)

【請求項2】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、R^a、R^bはそれぞれ水素、R^c、R^dはそれぞれメチル基、R₁ないしR₄、R₇ないしR₁₈はそれぞれ水素、1、m、nはそれぞれ2、2、1、w、x、y、zはそれぞれ0.1、0.3、0.3、0.3である請求項1に記載のポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]。

【請求項3】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、R^a、R^b、R^dはそれぞれメチル基、R^cは水素、R₁ないしR₄、R₇ないしR₁₈はそれぞれ水素、1、m、nはそれぞれ2、w、x、y、zはそれぞれ0.1、0.3、0.3である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメチルアクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]。

【請求項4】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a、R^bはそれぞれ水素、R^c、R^dはメチル基、R₁ないしR₄、R₇ないしR₁₈はそれぞれ水素、1、m、nはそれぞれ3、3、2、w、x、y、zはそれぞれ0.1、0.3、0.3である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]。

ート)。

【請求項5】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a、R^b、R^c、R^dはそれぞれ水素、R₁ないしR₄、R₇ないしR₁₈はそれぞれ水素、1、m、nはそれぞれ3、2、2、w、x、y、zはそれぞれ0.1、0.3、0.3である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]。

【請求項6】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a、R^c、R^dはそれぞれメチル基、R^bは水素、R₁ないしR₄、R₇ないしR₁₈はそれぞれ水素、1、m、nはそれぞれ3、3、2、w、x、y、zはそれぞれ0.1、0.3、0.3、0.3である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]。

【請求項7】 請求項1に記載の化学式【化1】で表される化合物において、

R^a、R^c、R^dはそれぞれメチル基、R^bは水素、R₁ないしR₄、R₇ないしR₁₈はそれぞれ水素、1、m、nはそれぞれ3、4、2、w、x、y、zはそれぞれ0.1、0.3、0.3、0.3である請求項1に記載のポリ[アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(4-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]。

【請求項8】 9-アントラセンメチルイミンアルキルアクリレート系单量体と、ヒドロキシアルキルアクリレート系单量体と、グリシジルアクリレート系单量体と、

50 9-アントラセンアルキルメタクリレート系单量体とを溶

3
媒介で反応させた後、開始剤を入れて重合反応させることを特徴とする請求項1項に記載の化合物の製造方法。

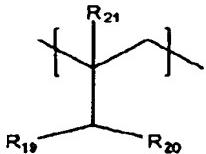
【請求項9】 前記溶媒は、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、メチルエチルケトン、ジオキサンからなるグループから選択されたいずれか1種以上を使用することを特徴とする請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】 前記開始剤は、2、2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、t-過酸化ブチルからなるグループから選択されたいずれか1種以上を使用することを特徴とする請求項8に記載の製造方法。

【請求項11】 前記重合反応は、50ないし90℃で行わることを特徴とする請求項8に記載の製造方法。

【請求項12】 前記化学式【化1】の構造を有する化合物の中のいずれかと、下記化学式【化2】の構造を有する化合物の中のいずれかとを共に含むことを特徴とする反射防止膜の組成物。

【化2】



(上式中、R₁₉ および R₂₀ はそれぞれ分岐鎖若しくは直鎖置換された C₁ ~ C₁₀ のアルコキシ基、R₂₁ は水素またはメチル基を示す。)

【請求項13】 前記化学式【化1】の構造を有する化合物の中のいずれかと前記化学式【化2】の構造を有する化合物の中のいずれかを含み、更にアントラセン、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンカルボニトリル、9-アントラセンカルボキシル酸、ジトラノール、1,2,10-アントラセントリオル、アントラフラボン酸、9-アントラアルデヒドオキシム、9-アントラアルデヒド、2-アミノ-7-メチル-5-オキソ-5H-[1]ベンゾピラノ[2,3-b]ピリジン-3-カルボニトリル、1-アミノアントラキノン、アントラキノン-2-カルボキシル酸、1,5-ジヒドロキシアントラキノン、アントロン、9-アントリルトリフルオロメチルケトン、9-アルキルアントラセン誘導体、9-カルボキシルアントラセン誘導体及び1-カルボキシルアントラセン誘導体からなるグループから選択されたいずれか1種以上の化合物を含む請求項17に記載の反射防止膜の組成物。

【請求項14】 前記化学式【化1】の構造を有する化合物の中のいずれかと前記化学式【化2】の構造を有する化合物の中のいずれかを有機溶媒に溶解させた後、この溶液を単独でまたはアントラセン、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンカルボニトリル、9-アントラセンカルボキシル酸、ジトラノール、1,2,10

-アントラセントリオル、アントラフラボン酸、9-アントラアルデヒドオキシム、9-アントラアルデヒド、2-アミノ-7-メチル-5-オキソ-5H-[1]ベンゾピラノ[2,3-b]ピリジン-3-カルボニトリル、1-アミノアントラキノン、アントラキノン-2-カルボキシル酸、1,5-ジヒドロキシアントラキノン、アントロン、9-アントリルトリフルオロメチルケトン、9-アルキルアントラセン誘導体、9-カルボキシルアントラセン誘導体及び1-カルボキシルアントラセン誘導体からなるグループから選択されたいずれか1つ以上の化合物を添加した溶液を濾過した後、下部層に塗布し、次いでハードベークしてなることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項15】 前記有機溶媒は、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなるグループから選択され、該有機溶媒を使用して、前記溶媒を反射防止膜樹脂の200~5000重量%の量で使用することを特徴とする請求項14に記載の製造方法。

【請求項16】 ハードベーク時の温度は、100~300℃であることを特徴とする請求項14に記載の製造方法。

【請求項17】 請求項12または13に記載の反射防止膜の組成物のいずれかを使用して製造されたことを特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は 248 nm KrF および 193 nm ArF を用いたリソグラフィー用フォトレジストを使用する超微細パターン形成工程において、下部膜層の反射を防止して光およびフォトレジスト自体の厚さの変化による定在波 (standing wave) を除去することができる反射防止用有機物質に関し、特に、64M、256M、1G、4CDRAM の超微細パターンの形成時に使用できる有機反射防止化合物およびその製造方法に関する。また、本発明はこのような有機反射防止化合物を含む反射防止の組成物と、これを用いた反射防止膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体の製造工程中、超微細パターンの形成工程ではウェーハ上の下部膜層の光学的性質および減光膜厚さの変動による定在波、反射ノッチング (reflectivenotching) と、下部膜からの回折光および反射光による CD (critical dimension) の変動が不可避に起こる。したがって、露光源で使用する光の波長帯において光を良好に吸収する有機物質を導入して下部膜層で反射を防止できるようにする反射防止膜の導入が提案されてきた。

【0003】 反射防止膜は使用される物質の種類によっ

て無機系反射防止膜と有機系反射防止膜に区分するか、その機構(mechanism)によって吸収系反射防止膜と干渉系反射防止膜に分類する。365nm波長のI-線

(I-line)を用いた微細パターンの形成工程では主に無機系反射防止膜が使用され、吸収系としてはTiNおよび無定形カーボン(Amorphous C)が、干渉系としては主にSiONが使用されてきた。

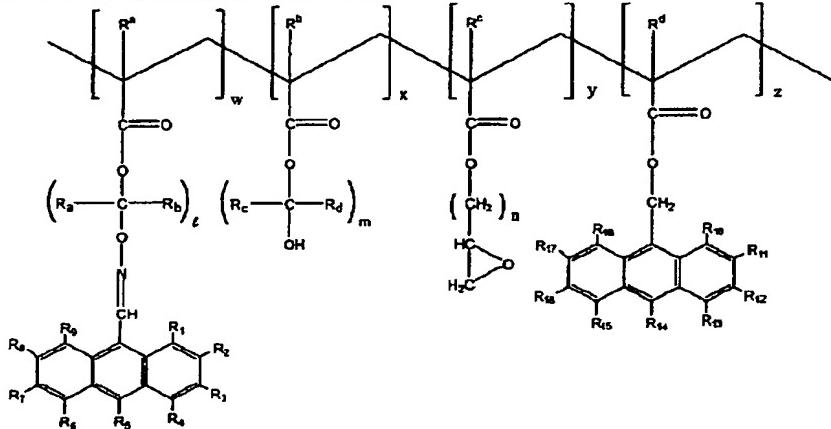
【0004】KrF光を用いる超微細パターンの形成工程では主に無機系としてSiONが使用されてきたが、無機系反射防止膜の場合は光源である193nmにおける干渉現状を制御する物質がまだ発表されていなかったので、近年では、反射防止膜として有機系化合物を使用する努力が続いている。

【0005】有機反射防止膜は次のような基本条件を要する。

【0006】第一に、工程適用の際、フォトレジストが溶媒によって溶解されて剥がれる現象が起らぬこと。そのためには成形膜が架橋構造をなすように設計される必要があり、この時、副産物として化学物質が生じてはならない。

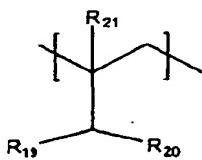
【0007】第二に、反射防止膜への酸またはアミンのような化学物質の出入りがあつてはならない。万一、反射防止膜から酸が移行すれば、パターンの下面にアンダーカッティング(undercutting)が発生し、アミンのような塩基が移行すれば、フッティング(footing)現象が生ずる傾向があるからである。

【0008】第三に、フォトレジスト層をマスクとして*



【0014】

【化4】



【0015】上式【化3】ないし【化4】中、R¹、R⁴はそれぞれ水素またはメチル基、R_a、R_bないしR_d、R_eな

* 利用してエッチングプロセスを効果的に行い得るため、反射防止膜は上部のフォトレジスト層に比べて速いエッチング速度を持たなければならない。

【0009】第四に、従つて、反射防止膜はできるだけ薄膜でも十分に反射防止膜として役目を果たすべきである。

【0010】また、既存の有機反射防止膜は、第一に、発色団を含有した重合体と、これを互いに架橋させる架橋剤(单分子物)及び添加剤(熱変酸化剤)、または、第二に、自ら架橋反応が可能で発色団を含有した重合体及び添加剤(熱変酸化剤)の2種類の形態で大きく区別できるが、前記2種類の形態の有機反射防止膜は重合反応時に設計された比率によって発色団の含有量が決まるので、k値の調節がほとんど不可能であり、k値を変化させるためには更に合成しなければならない問題点がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】前述の問題点を解決するために本発明は、新規な反射防止膜用重合体及びその製造方法と、前記重合体を用いた反射防止膜及びその製造方法を提供することにその目的がある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明において、有機反射防止膜で使われる化合物の基本構造式を下記化学式【化3】及び化学式【化4】に表した。

【0013】

【化3】

いしR₁₈はそれぞれ-H、-OH、-OCOCH₃、-COOH、-CH₂OH、または炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキルまたはアルコキシアルキル、l、m、nはそれぞれ1～5の定数、w、x、y、zはそれぞれ0.01～0.99のモル比をそれぞれ示す。また、R₁₉およびR₂₀はそれぞれ分岐鎖若しくは直鎖置換されたC₁～C₁₀のアルコキシ基、R₂₁は水素またはメチル基を示す。

【0016】前記化学式【化4】の化合物は、(メト)アクリレインを重合させてポリ(メト)アクリレインを製造

7

した後、製造された結果物を側鎖または主鎖置換された炭素数1ないし10のアルキルアルコールと反応させて製造する。

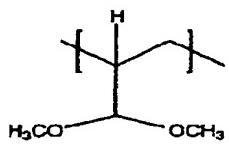
【0017】より詳しくは、まず、(メト)アクリレインを有機溶媒に溶かして、ここに重合開始剤を添加した後、真空状態下で60ないし70℃の温度で4ないし6時間の間、重合反応させた後、その結果物に側鎖または主鎖置換された炭素数1ないし10のアルキルアルコールを、トリフルオロメチルスルフェン酸を触媒として常温で20ないし30時間反応させて製造する。

【0018】前記製造過程における有機溶媒は、テトラヒドロフラン(THF)、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルサルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、ベンジン、トルエン及びザイレンからなるグループから選択されたいずれかまたは1種以上を混合して使用することが好ましくて、重合開始剤は、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル、t-ブチルパーアセタート、t-過酸化ブチル及びジーt-過酸化ブチルからなるグループから選択されたいずれかを使用することが好ましい。また、前記炭素数1ないし10のアルキルアルコールはメタノールまたはエタノールを使用することが好ましい。

【0019】前記化学式【化4】の化合物は下記化学式【化5】ないし化学式【化8】の化合物からなるグループから選択されたいずれかを使用することが好ましい。

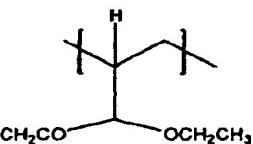
【0020】

【化5】



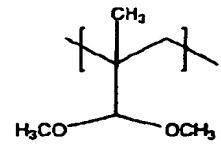
【0021】

【化6】



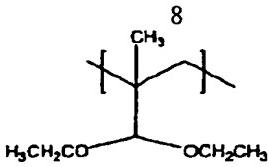
【0022】

【化7】



【0023】

【化8】



【0024】前記化学式【化5】ないし化学式【化8】の化合物はアルコール基を有する他の重合体と酸の存在下で硬化が非常によく起きる。

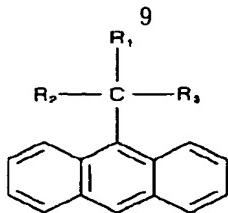
【0025】本発明に係る前記化学式【化3】に表される化合物は、9-アントラセンメチルイミンアルキルアクリレート系単量体と、ヒドロキシアルキルアクリレート系単量体と、グリシジルアクリレート系単量体と、9-アントラセンアルキルメタクリレートとを溶媒中で反応させた後、開始剤を入れて重合反応させて製造し、この時、前記溶媒は、一般的な有機溶媒を使用することができるが、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、メチルエチルケトン及びジオキサンからなるグループから選択されたいずれか1種以上を使用することが好ましい。また、開始剤は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、t-過酸化ブチルからなるグループから選択されたいずれかを使用することが好ましい。また、記重合反応は、50ないし90℃で行われることが好ましくて、各単量体のモル比は0.01~0.99が好ましい。

【0026】更に、本発明は、前記化学式【化3】の構造を有する化合物の中のいずれかと、前記化学式【化4】の構造を有する化合物の中のいずれかを含むことを特徴とする反射防止膜の組成物を提供する。

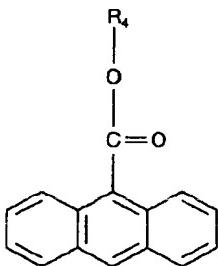
【0027】更に、本発明は、また前記化学式【化3】の構造を有する化合物の中のいずれかと前記化学式【化4】の構造を有する化合物の中のいずれかを含み、更にアントラセン、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンカルボニトリル、9-アントラセンカルボキシル酸、ジトラノール、1,2,10-アントラセントリオール、アントラフラボン酸、9-アントラアルデヒドオキシム、9-アントラアルデヒド、2-アミノ-7-メチル-5-沃素-5H-[1]ベンゾピラノ[2,3-b]ピリジン-3-カルボニトリル、1-アミノアントラキノン、アントラキノン-2-カルボキシル酸、1,5-ジヒドロキシアントラキノン、アントロン、9-アントリルトリフルオロメチルケトン、下記化学式【化9】の9-アルキルアントラセン誘導体、下記化学式【化10】の9-カルボキシルアントラセン誘導体及び下記化学式【化11】の1-カルボキシルアントラセン誘導体からなるグループから選択されたいずれか1種以上の化合物を含む反射防止膜の組成物を提供する。

【0028】

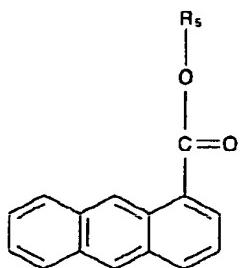
【化9】



【0029】
【化10】



【0030】
【化11】



【0031】(上式中、R1ないしR5はそれぞれ-H、-OH、-CH2OH、または炭素数1ないし5の置換若しくは非置換された直鎖若しくは分岐鎖のアルキルまたはアルコキシアルキルを示す。)

【0032】更に、本発明は、前記化学式【化3】の構造を有する化合物の中のいずれかと前記化学式【化4】の構造を有する化合物の中のいずれかを有機溶媒に溶解させた後、この溶液を単独でまたは前記アントラセン誘導体グループから選択されたいずれか1種以上の化合物を添加した溶液を濾過して下部層に塗布した後、ハードベーリングして製造することを特徴とする反射防止膜を提供する。この時、前記有機溶媒は、一般的な有機溶媒が使用できるが、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサンノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなるグループから選択されたいずれかであることが好ましい。また、ハードベーリング時の温度は100~300℃であることが好ましい。

【0033】更に、本発明はまた、本発明に係る反射防止膜の組成物のいずれかを使用して提供されたことを特徴とする半導体素子を提供する。

【0034】前述のように構成された本発明は、まず重合体の自体が248nmの波長で吸収がよく起きるように吸光度が大きい発色団を有した单量体を二つ(アントラセンメチルメタクリレート)】の樹脂が得られる(收

10 ラセンメチルエミンアルキルアクリレート系单量体、アントラセンメチルメタクリレート)で合成して、これを高分子の第1の重合体(前記化学式【化3】の構造を有する化合物)で合成した。発色団を持つ单量体の中の一つは弱い塩基性を持っているので、成膜した後、酸度の不均衡によるアンダーカッティングを防止するように設計した。また有機反射防止膜に成形性、気密性、耐溶解性を与えるためにコーティングの後、ハードベーク時架橋反応が起きることができるように樹脂内のアルコール基と反応して架橋結合が持つことができる高分子の第2の重合体(化学式【化4】の構造を有する化合物)を合成して、前記第1の重合体と共に混合して熱反応により架橋物を形成できるようにしたものである。特に、本発明で用いた架橋剤らは、重合体の形態で架橋反応において効率性が極大化されるように設計したので、第1の重合体の比率を調節することによって、有機反射防止膜のk値を自由に調節することが可能である。

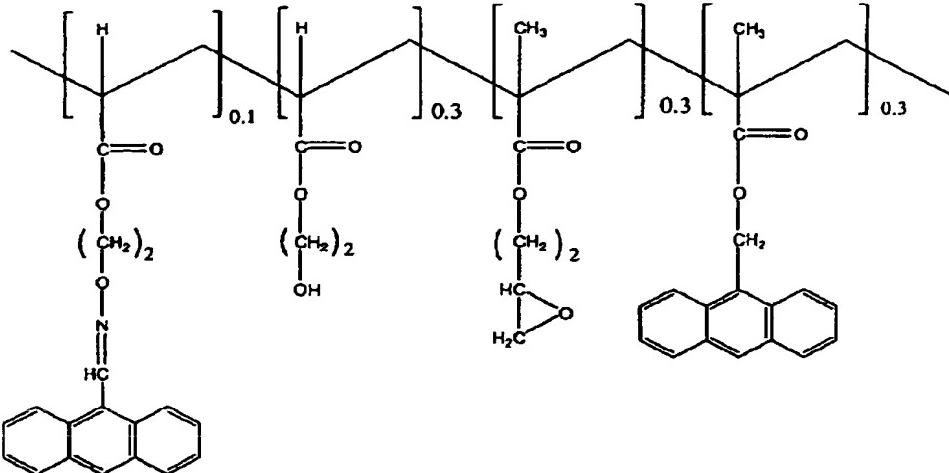
20 【0035】また、本発明の反射防止膜樹脂は、ハイドロカーボン系の全ての溶媒に対して良好な溶解性を持っており、ハードベーク時にはいかなる溶媒でも溶解されない耐溶解性を持っている。更に、パターンの形成時、アンダーカッティング及びフーチングがおきないだけでなく、特にアクリレート系の高分子で形成されているので、エッチング時フォトレジスト膜に比べて良好なエッチング速度を持つことによって、エッチング選択比を増加させた。

【0036】
【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施例について説明する。本実施例は本発明の権利範囲を限定するものではなく、ただ例示として提示されたものである。

30 【0037】実施例1：ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)の製造

40 【0038】9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート单量体0.1モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.3モル、グリシジルメチルメタクリレート0.3モル、及び9-アントラセンメチルメタクリレート0.3モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチロニトリルを0.1g~3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマル-ヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化12】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルアクリレート(2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グリシジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の樹脂が得られる(收

率: 83%。
【0039】



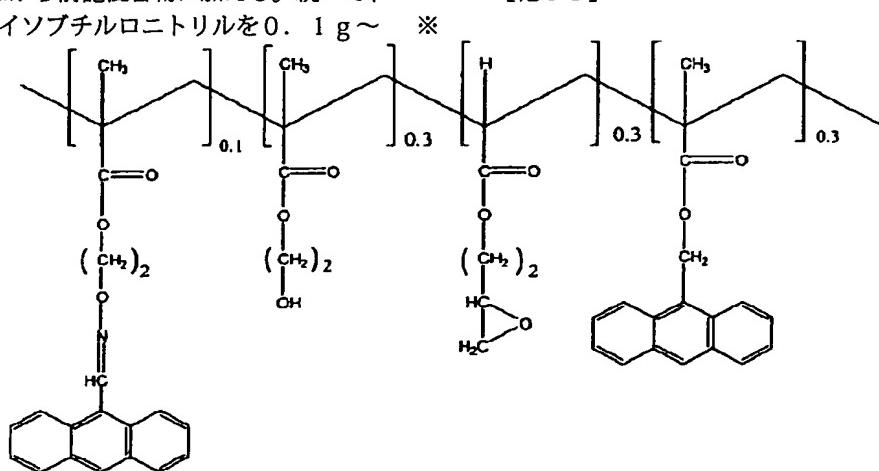
【0040】実施例2：ポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメチルアクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)の製造

【0041】9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート単量体0.1モル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.3モル、グリシジルメチルアクリレート0.3モル、及び9-アントラセンメチルメタクリレート0.3モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～

※3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルーケキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化13】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンエチルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリシジルメチルアクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の樹脂が得られる(収率: 84%)。

【0042】

【化13】

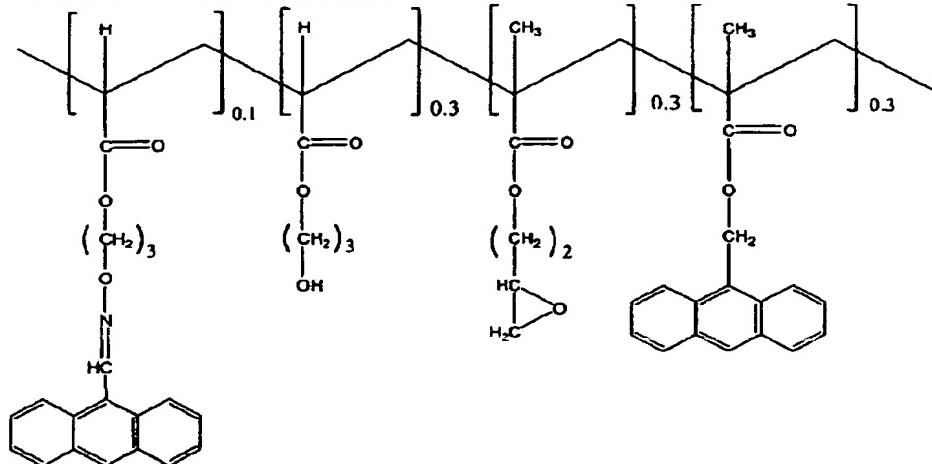


【0043】実施例3：ポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリシジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)の製造

【0044】9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート単量体0.1モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、グリシジルメチルメタクリレート0.3モル、9-アントラセンメチルメタクリレート0.3モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルーケキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式

ト0.3モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルーケキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式

[化14] のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルアクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の樹脂が得られる*



*(収率: 84%)。

【0045】

【化14】

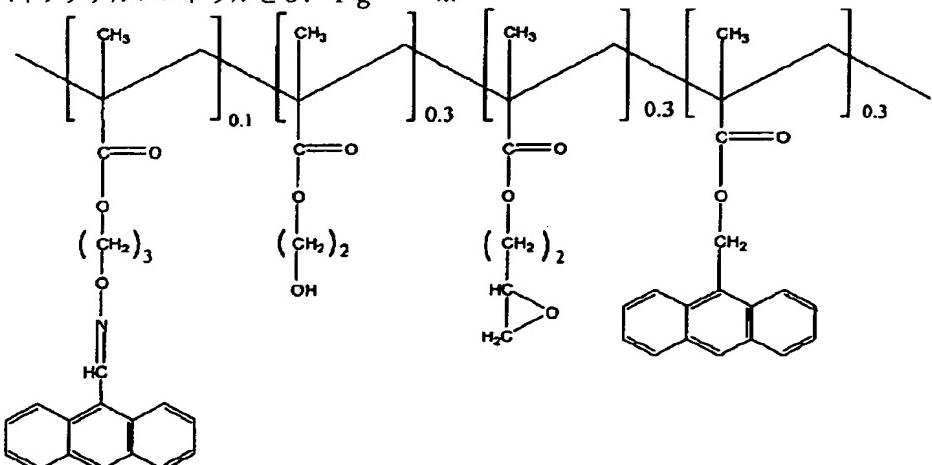
【0046】実施例4: ポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の製造

【0047】9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート単量体0.1モル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.3モル、グリジルメチルメタクリレート0.3モル、9-アントラセンメチルメタクリレート0.3モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g~

20※3. 0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5~20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルヘキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化15】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-グリジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の樹脂が得られる(収率: 83%)。

【0048】

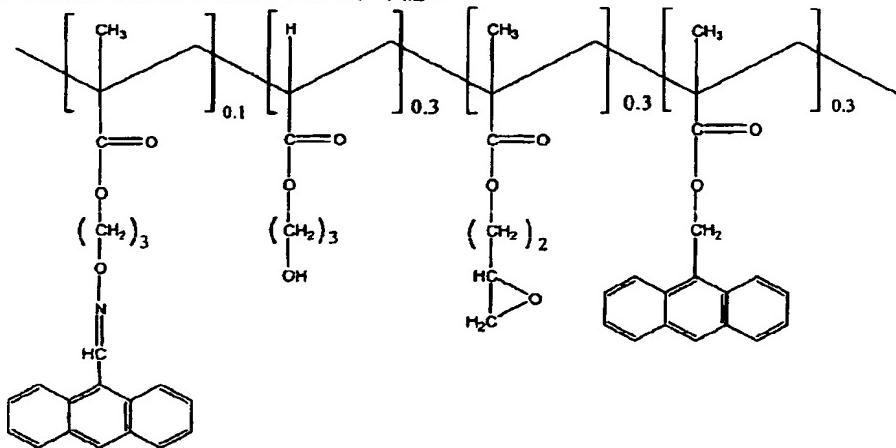
【化15】



【0049】実施例5: ポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)-グリジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の製造

【0050】9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート単量体0.1モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.3モル、グリジルメチルメタクリレート0.3モル、9-アントラセンメチルメタクリレ

ート0.3モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3.0g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルーケキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記*



【0052】実施例6：ポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の製造

【0053】9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート単量体0.1モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.3モル、グリジルメチルメタクリレート0.3モル、9-アントラセンメチルメタクリレート0.3モルを500mlの丸底フラスコに入れて混合する。続いて、予め準備したテトラヒドロフラン300gを攪拌させながら前記混合物に加える。続いて、2,2-アゾビスイソブチルロニトリルを0.1g～3.0※

* 化学式【化16】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の樹脂が得られる(收率:83%)。

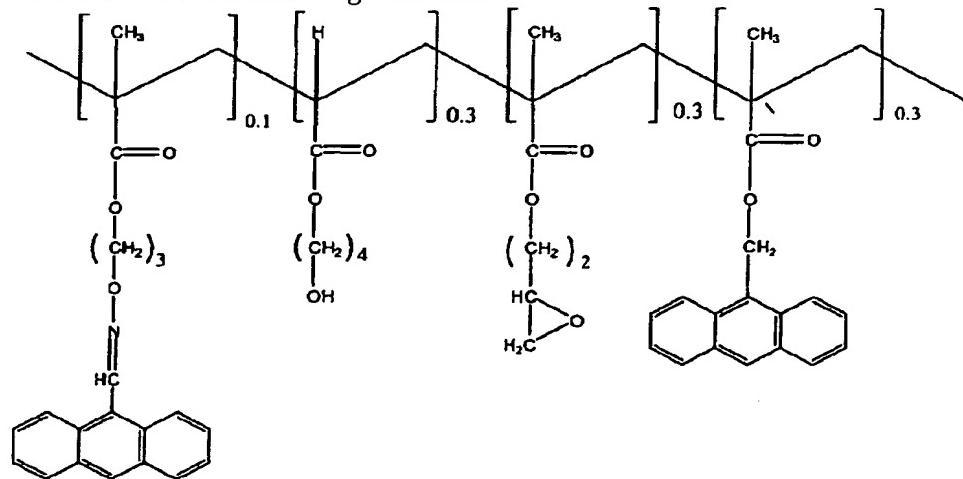
【0051】

【化16】

※ g入れた後、前記混合物を窒素雰囲気下で60℃ないし75℃温度で5～20時間反応させる。反応の終了後、この溶液をエチルエーテルまたはノルマルーケキサン溶媒に沈殿させた後、濾過して乾燥させると、下記化学式【化17】のようなポリ[9-アントラセンメチルイミンプロピルメタクリレート(4-ヒドロキシブチルアクリレート)-グリジルメチルメタクリレート(9-アントラセンメチルメタクリレート)]の樹脂が得られる(收率:80%)。

【0054】

【化17】



【0055】実施例7：反射防止膜の製造

50 【0056】化学式【化3】の構造を有する実施例1な

いし6により製造された重合体(樹脂)のいずれかと化学式【化4】の構造を有する重合体の中のいずれかをプロピレンジコールメチルエーテルアセタートの溶媒に溶解する。この溶液に、単独でまたは前記アントラセン誘導体グループから選択されたいずれか1種以上の添加剤の0.1~30重量%を添加して完全に溶かす。統いて、この溶液を濾過してウェーハ上に塗布し、コーティングされたウェーハを、100~300℃で10~100秒の間ハードベーキングする。その後、形成された反射防止膜の上に、感光物質を塗布して超微細パターンの形成工程を行う。

【0057】

【発明の効果】以上のように、本発明で用いた架橋剤は、重合体の形態で架橋反応において効率性が極大化されるように設計したので、第1の重合体の比率を調節することによって、有機反射防止膜のk値を自由に調節す*

10

*ることが可能である。

【0058】また、本発明の反射防止膜樹脂は、重合体の自体が248nmの波長で吸収が起きるように吸光度が大きい発色団を有した二つの单量体を含み、この中の一つの発色団は弱い塩基性を持っているので成膜した後、酸度の不均衡によるアンダーカッティングを防止する効果を現す。

【0059】更に、本発明の反射防止膜樹脂は、ハイドロカーボン系の全ての溶媒に対して良好な溶解性を持っており、ハードベーク時にはいかなる溶媒でも溶解されない耐溶解性を持っている。更に、パターンの形成時、アンダーカッティング及びフーチングがおきないだけでなく、特にアクリレート系の高分子で形成されているので、エッチング時フォトレジスト膜に比べて良好なエッチング速度を持つことによって、エッチング選択比を増加させた。

フロントページの続き

(72)発明者 ミン ホー ユン
大韓民国 ギュンギードー イーチョン
シ ジュンポードン スンキュン アパー
トメント 205-1102
(72)発明者 ジャエ チャン ユン
大韓民国 ギュンギードー イーチョン
シ ダエワルーミュン サドンリ ヒュ
ンダイ アパートメント 107-1304

(72)発明者 ジュン スー リー
大韓民国 ギュンギードー イーチョン
シ ブバルーエウプ シンハーリ サミク
アパートメント 103-302
(72)発明者 キー ホー バイク
大韓民国 ギュンギードー イーチョン
シ ジュンポードン ダエワー アパート
メント 203-402

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08
DA34
4J100 AL08R AL08S AL09P AL10Q
BA28S BC48R BC48S CA06
JA32
5F046 PA07